



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06279769 A**(43) Date of publication of application: **04 . 10 . 94**(51) Int. Cl. **C10K 3/00**(21) Application number: **05068796**(22) Date of filing: **26 . 03 . 93**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**(72) Inventor: **MORIDERA HIROMITSU
OKAZAKI TAKESHI****(54) REFORMING OF COAL CARBONIZATION GAS****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a most improved process wherein the tar-containing gas produced from a coal carbonization oven is converted into a gas oil by treating the gas at atmospheric pressure by a gas purification equipment, as such, used in a conventional coke oven, an equipment for producing formed coke, etc., in the former stage of the gas refining step.

CONSTITUTION: In the course of refining the carbonization gas produced when coal is carbonized, a

low-temperature plasma is generated, and the carbonization gas is reformed with this plasma. Alternatively, in the course of refining the tar-containing coke oven gas produced when coal is carbonized, a low- temperature plasma is generated in the carbonization gas after or before being cooled with an ammoniacal liquor to convert higher hydrocarbons such as tar into lower hydrocarbons. Thus, the recovery of gas oil can be markedly increased simply by adding a low-temperature plasma generator to conventional carbonization gas refining equipment.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279769

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵
C10K 3/00

識別記号 庁内整理番号
7106-4H

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-68796

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 森寺 弘充

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 岡崎 健

愛知県豊橋市飯村町南池上7-1

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

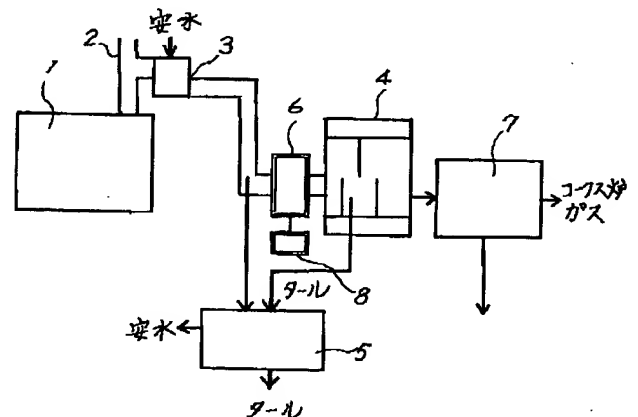
(54)【発明の名称】 石炭乾留ガス改質方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来のコークス炉や成形コークス製造設備等におけるガス精製設備をそのまま使用し、ガス精製工程の前段階で石炭乾留炉から発生するタール分を含むガスを常圧での状態で処理し、主にタール分を軽油に転換させる石炭乾留ガスの改質法を提供する。

【構成】 石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うこと、或いは石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに、または安水冷却前の乾留ガスに低温プラズマを発生させ、該炉ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素に改質する石炭乾留ガスの改質方法。

【効果】 従来の乾留ガス精製装置に低温プラズマ発生装置を付加するだけで軽油の回収率を飛躍的に増加さうる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うことを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【請求項2】 石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに低温プラズマを発生させ、ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素に改質することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【請求項3】 石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、乾留ガスに低温プラズマを発生させ、ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素に改質した後安水にて冷却することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コークス炉から発生するコークス炉ガスのように、石炭の乾留時に発生しタール分を含有する乾留ガスの改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 石炭を乾留すると、水分の放出後に熱分解が始まり石炭の揮発分がガス、タールとなって放出され、後に炭素を主体とした残滓としてのコークスが残ることは石炭の乾留法、即ち、コークス製造の方法として一般によく知られている。この乾留中には、コークス炉ガス、一酸化炭素、水素、メタン等のガスの発生に伴い、コークス炉ガス中には多量のタール分が含まれている。また、これ等のガス発生量は、熱分解開始後乾留温度の上昇につれ増加し、700-800℃で最高値になってその後は次第に減少し、1000℃で殆ど終了する。一方、タールは、300℃前後から出始めて500℃前後で出終わる。従来の石炭乾留法によって得られるこれ等コークス炉ガス、一酸化炭素、水素、メタン、軽油等は、冷却、蒸留、溶媒吸収、機械的方法などによって分離精製されており、その成分（収率）は、石炭の種類、炭化室内への装入状況、乾留時の加熱パターンによって変化し、コークス炉から出た時点で既に決定されている。

【0003】 通常のコークス炉から発生し、分離回収されるタール、軽油量は、装入石炭重量当たりそれぞれ3.2%、1.0%程度であり、タール生成量が相対的に多いが、利用価値の低いタールより化学産業の重要原料として軽油を多くしたいものゝ現状ではそれを実現できる技術を有していないのが実状である。一方、高分子量炭化水素の低分子化を行い、軽油量等に改質しようとすることは一般的に触媒等を用いて高温、高圧の条件化で水素添加されており、得られた製品は高価なものとなっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 脱石油は、資源の少ない日本では永遠のテーマであり、その一環としても軽油の中の石炭系の比率を増加できる技術を保有することは重要な課題である。本発明は、このような視点にたって開発したものであって従来のコークス炉から発生する利用価値の低いタールを改質し、容易に軽油に変換しようとするものであり、より具体的には、従来のコークス炉におけるガス精製設備をそのまま使用し、ガス精製工程の前段階でコークス炉から発生するタール分を含むガスを常圧での状態で処理し、主にタール分を軽油に転換させる石炭乾留ガスの改質法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、現有のコークス炉、ガス精製設備そのまま使用し、石炭の乾留時に発生するコークス炉乾留ガス中に含まれるタール分を改質する方法を鋭意検討した結果、乾留ガスに低温プラズマを発生させることにより容易に乾留ガスの改質が可能になり、特に乾留ガス中に含まれるタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素（軽油）に転換可能であることを発見した。

【0006】 すなわち本発明は、石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うことを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法であり、また石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに、または安水冷却前の乾留ガスに低温プラズマを発生させ、該炉ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素に改質することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法である。

【0007】 本発明は、低温プラズマを発生させ乾留ガスの改質を行うことを主眼とするが、低温プラズマの利用は、極く最近になりパルスを利用したプラズマ化学が紹介されている。これ等は、ナノセカンドパルス高電圧を利用するPPCP (PulseCorona Induced Plasma Chemical Process -パルスコロナ・プラズマ化学)、高周波沿面放電でナノセカンドパルス放電の集合体を作ってこれを利用するSPCP (Surface Discharge Induced Plasma Process -沿面放電プラズマ化学) と言われ、いずれも放電によって生ずるプラズマ中の電子を中性分子に衝突し、反応性に富む化学的活性種を生成して所望の反応を行わせるものである。特に、PPCP法は、プラスチックの表面処理、ボイラ、塵焼却炉、エンジン等の燃焼排ガスの浄化の分野で利用されている。また、特開平1-116091号公報に見られるように、低温プラズマ法で炭素物質に親水性を付与して炭素電極を製造する方法等の例もあるが、利用分野は限定されている。すなわちプラズマで石炭乾留ガスを改質した例はみられない。

* 油分が回収される。なお、ガスクーラー4でガス中に残った軽質タールが除去され、タール・安水分離装置5へ送られるて回収される。

【実施例】図1に示すように、コークス炉ガス回収系のドライメーン出側に設けた低温プラズマ発生装置で、電極間に電圧を印加して放電し、乾留ガスを改質した。改質したガスはクーラーで降温した後清浄機に導き軽質油分に分離回収した。従来、軽油の回収は、装入石炭当たり1%程度に過ぎなかったが、本発明法によれば従来の1.5倍である約1.5%の改質分離がなされた。

【0013】以上のように本発明においては、軽油回収のためのガス改質を容易に実施できるが、放電のパルス間隔、電圧の調整により、放電後のガス成分を調整することも可能となる。なお、本発明において用いる低温プラズマは、パルス高電圧を利用するパルスコロナ法に限らず、高周波浴面放電法によっても実施可能であることは勿論である。

20 【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来の
コークス炉および成形コークス製造設備等の石炭乾留設
備のガス精製装置にガス改質設備として低温プラズマ発
生装置を付け加えるだけで、軽油の回収率を飛躍的に増
加させることが可能であり、その効果は極めて大きいも
のである。

【図1】 本発明の処理フローの一例を示す図である。

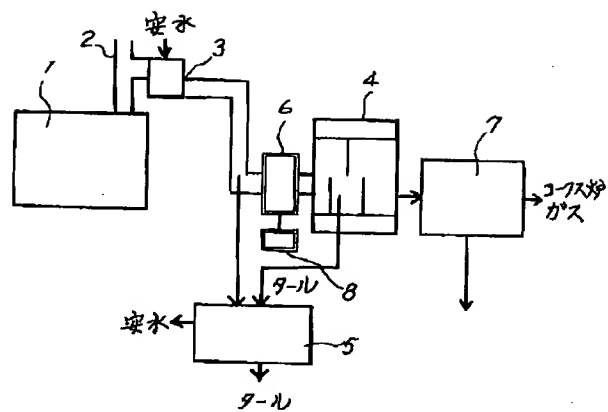
30 1 : コークス炉
2 : 上昇管
3 : ドライメーン
4 : ガスクーラー
5 : タール清浄系
6 : 低温プラズマ発生装置
7 : ガス清浄装置
8 : 電源

【0009】図1に本発明の処理フローの一例を示す。コークス炉1から発生したコークス乾留ガスは、上昇管2を経てドライメン3に入りさらに、ガス冷却系4を通過してガス清浄系5と搬送され、清浄化されたガスは、ガスホルダーへと導かれる。ドライメン3に入るガスは800℃前後の高温であるが、この部位で安水が注入されこれによって、ガス温を100℃前後まで冷却すると共にガス中に含有するタール分を除去する。除去されるタール分は主に重質タールであり、ここでガスから除去される安水中のタール比率は約50%となり、残りの軽質タールはガス中に残留する。この安水は処理後タール清浄系5に導かれここでタールと安水が分離してタールを回収する。

【００１０】冷却系の前段には本発明の低温プラズマ発生装置６が設けられており、この装置を経過する乾留ガスは低温プラズマ処理される。従来はガス温度を１００℃前後間で冷却するが、本発明の場合には供給する安水量を調整し、乾留ガスを適宜の温度、好ましくは２００℃以上とする。コークス炉から発生するガスをプラズマ処理することによって放電を発生させると、各分子は同等に電離し、同時に重合等の反応が起こるが、ガス温度が２００℃程度以上の場合、炭化水素は分解の方向に反応が進み、ベンゼン、トルエン、キシレン等の軽油分が増加する。高電圧による放電は、ミリ〜ナノ秒オーダーのパルス放電であり、アーク発生なしに安定してグロー〜コロナを発生し、ガス温度の上昇を招くおそれもない。

【0011】この様にして改質され軽油分を多量に含むガスはガスクーラー4へ導かれ、降温すると共に残留している軽質タール分を分離した後、ガス清浄系7で軽質*

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279769

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C10K 3/00

(21)Application number : 05-068796

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.03.1993

(72)Inventor : MORIDERA HIROMITSU
OKAZAKI TAKESHI

(54) REFORMING OF COAL CARBONIZATION GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a most improved process wherein the tar-containing gas produced from a coal carbonization oven is converted into a gas oil by treating the gas at atmospheric pressure by a gas purification equipment, as such, used in a conventional coke oven, an equipment for producing formed coke, etc., in the former stage of the gas refining step.

CONSTITUTION: In the course of refining the carbonization gas produced when coal is carbonized, a low-temperature plasma is generated, and the carbonization gas is reformed with this plasma. Alternatively, in the course of refining the tar-containing coke oven gas produced when coal is carbonized, a low-temperature plasma is generated in the carbonization gas after or before being cooled with an ammoniacal liquor to convert higher hydrocarbons such as tar into lower hydrocarbons. Thus, the recovery of gas oil can be markedly increased simply by adding a low-temperature plasma generator to conventional carbonization gas refining equipment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279769

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵

C10K 3/00

識別記号

庁内整理番号

7106-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-68796

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 森寺 弘充

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(72)発明者 岡崎 健

愛知県豊橋市飯村町南池上7-1

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

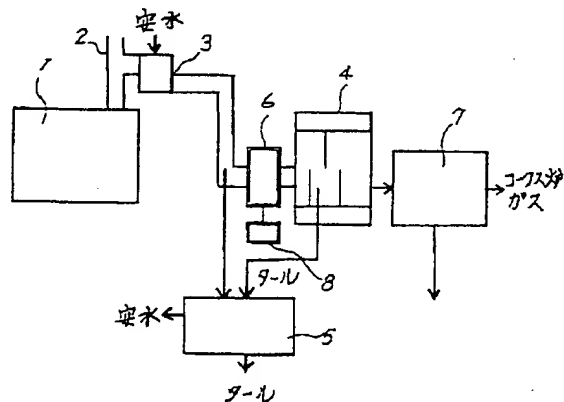
(54)【発明の名称】 石炭乾留ガス改質方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来のコークス炉や成形コークス製造設備等におけるガス精製設備をそのまま使用し、ガス精製工程の前段階で石炭乾留炉から発生するタール分を含むガスを常圧での状態で処理し、主にタール分を軽油に転換させる石炭乾留ガスの改質法を提供する。

【構成】 石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うこと、或いは石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに、または安水冷却前の乾留ガスに低温プラズマを発生させ、該炉ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素に改質する石炭乾留ガスの改質方法。

【効果】 従来の乾留ガス精製装置に低温プラズマ発生装置を付加するだけで軽油の回収率を飛躍的に増加さうる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うことを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【請求項2】 石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに低温プラズマを発生させ、ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素に改質することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【請求項3】 石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、乾留ガスに低温プラズマを発生させ、ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素に改質した後安水にて冷却することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コークス炉から発生するコークス炉ガスのように、石炭の乾留時に発生しタール分を含有する乾留ガスの改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石炭を乾留すると、水分の放出後に熱分解が始まり石炭の揮発分がガス、タールとなって放出され、後に炭素を主体とした残滓としてのコークスが残ることは石炭の乾留法、即ち、コークス製造の方法として一般によく知られている。この乾留中には、コークス炉ガス、一酸化炭素、水素、メタン等のガスの発生に伴い、コークス炉ガス中には多量のタール分が含まれている。また、これ等のガス発生量は、熱分解開始後乾留温度の上昇につれ増加し、700-800℃で最高値になってその後は次第に減少し、1000℃で殆ど終了する。一方、タールは、300℃前後から出始めて500℃前後で出終わる。従来の石炭乾留法によって得られるこれ等コークス炉ガス、一酸化炭素、水素、メタン、軽油等は、冷却、蒸留、溶媒吸収、機械的方法などによって分離精製されており、その成分（収率）は、石炭の種類、炭化室内への装入状況、乾留時の加熱パターンによって変化し、コークス炉から出た時点で既に決定されている。

【0003】通常のコークス炉から発生し、分離回収されるタール、軽油量は、装入石炭重量当たりそれぞれ3.2%、1.0%、程度であり、タール生成量が相対的に多いが、利用価値の低いタールより化学産業の重要原料として軽油を多くしたいもの、現状ではそれを実現できる技術を有していないのが実状である。一方、高分子量炭化水素の低分子化を行い、軽油量等に改質しようとすることは一般的に触媒等を用いて高温、高圧の条件化で水素添加されており、得られた製品は高価なものとなっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】脱石油は、資源の少ない日本では永遠のテーマであり、その一環としても軽油の中の石炭系の比率を増加できる技術を保有することは重要な課題である。本発明は、このような視点にたって開発したものであって従来のコークス炉から発生する利用価値の低いタールを改質し、容易に軽油に変換しようとするものであり、より具体的には、従来のコークス炉におけるガス精製設備をそのまま使用し、ガス精製工程の前段階でコークス炉から発生するタール分を含むガスを常圧での状態で処理し、主にタール分を軽油に転換させる石炭乾留ガスの改質法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、現有のコークス炉、ガス精製設備そのまま使用し、石炭の乾留時に発生するコークス炉乾留ガス中に含まれるタール分を改質する方法を鋭意検討した結果、乾留ガスに低温プラズマを発生させることにより容易に乾留ガスの改質が可能になり、特に乾留ガス中に含まれるタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素は（軽油）に転換可能であることを発見した。

【0006】すなわち本発明は、石炭の乾留時に発生する乾留ガスを精製する過程で、低温プラズマを発生させ、該プラズマにより乾留ガスの改質を行うことを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法であり、また石炭の乾留時に発生するタール分を含有するコークス炉ガスを精製する過程において、安水にて冷却した乾留ガスに、または安水冷却前の乾留ガスに低温プラズマを発生させ、該炉ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素に改質することを特徴とする石炭乾留ガスの改質方法である。

【0007】本発明は、低温プラズマを発生させ乾留ガスの改質を行うことを主眼とするが、低温プラズマの利用は、極く最近になりパルスを利用したプラズマ化学が紹介されている。これ等は、ナノセカンドパルス高電圧を利用するPPCP（PulseCorona Induced Plasma Chemical Process -パルスコロナ・プラズマ化学）、高周波沿面放電でナノセカンドパルス放電の集合体を作ってこれを利用するSPCP（Surface Discharge Induced Plasma Process -沿面放電プラズマ化学）と言われ、いずれも放電によって生ずるプラズマ中の電子を中性分子に衝突し、反応性に富む化学的活性種を生成して所望の反応を行わせるものである。特に、PPCP法は、プラスチックの表面処理、ボイラ、塵焼却炉、エンジン等の燃焼排ガスの浄化の分野で利用されている。また、特開平1-116091号公報に見られるように、低温プラズマ法で炭素物質に親水性を付与して炭素電極を製造する方法等の例もあるが、利用分野は限定されている。すなわちプラズマで石炭乾留ガスを改質した例は

【0008】本発明は、上記PPCP法等を利用して、但し、これに限定するものではないが乾留ガスの改質を行うこと、特にコークス炉ガス中のタール等の高炭素炭化水素を低炭素炭化水素（軽油）に転換すべく、ガス精製工程の前段に低温プラズマ発生装置を設置して、発生ガスをプラズマ処理することでラジカル化するものである。

【0009】図1に本発明の処理フローの一例を示す。コークス炉1から発生したコークス乾留ガスは、上昇管2を経てドライメーン3に入りさらに、ガス冷却系4を10 通ってガス清浄系5と搬送され、清浄化されたガスは、ガスホルダーへと導かれる。ドライメーン3に入るガスは800℃前後の高温であるが、この部位で安水が注入されこれによって、ガス温を100℃前後まで冷却すると共にガス中に含有するタール分を除去する。除去されるタール分は主に重質タールであり、こゝでガスから除去される安水中のタール比率は約50%となり、残りの軽質タールはガス中に残留する。この安水は処理後タール清浄系5に導かれてこゝでタールと安水が分離してタールを回収する。

【0010】冷却系の前段には本発明の低温プラズマ発生装置6が設けられており、この装置を経過する乾留ガスは低温プラズマ処理される。従来はガス温度を100℃前後間で冷却するが、本発明の場合には供給する安水量を調整し、乾留ガスを適宜の温度、好ましくは200℃以上とする。コークス炉から発生するガスをプラズマ処理することによって放電を発生させると、各分子は同等に電離し、同時に重合等の反応が起こるが、ガス温度が200℃程度以上の場合、炭化水素は分解の方向に反応が進み、ベンゼン、トルエン、キシレン等の軽油分が20 増加する。高電圧による放電は、ミリ〜ナノセカンドオーダーのバルス放電であり、アーク発生なしに安定してグロー〜コロナを発生し、ガス温度の上昇を招くおそれもない。

【0011】この様にして改質され軽油分を多量に含むガスはガスクーラー4へ導かれ、降温すると共に残留している軽質タール分を分離した後、ガス清浄系7で軽質

油分が回収される。なお、ガスクーラー4でガス中に残った軽質タールが除去され、タール・安水分離装置5へ送られて回収される。

【0012】

【実施例】図1に示すように、コークス炉ガス回収系のドライメーン出側に設けた低温プラズマ発生装置で、電極間に電圧を印加して放電し、乾留ガスを改質した。改質したガスはクーラーで降温した後清浄機に導き軽質油分に分離回収した。従来、軽油の回収は、装入石炭当たり1%程度に過ぎなかったが、本発明法によれば従来の1.5倍である約1.5%の改質分離がなされた。

【0013】以上のように本発明においては、軽油回収のためのガス改質を容易に実施できるが、放電のバルス間隔、電圧の調整により、放電後のガス成分を調整することも可能となる。なお、本発明において用いる低温プラズマは、バルス高電圧を利用するバルスコロナ法に限らず、高周波浴面放電法によっても実施可能であることは勿論である。

【0014】

20 【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来のコークス炉および成形コークス製造設備等の石炭乾留設備のガス精製装置にガス改質設備として低温プラズマ発生装置を付け加えるだけで、軽油の回収率を飛躍的に増加させることが可能であり、その効果は極めて大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理フローの一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1：コークス炉
- 2：上昇管
- 3：ドライメーン
- 4：ガスクーラー
- 5：タール清浄系
- 6：低温プラズマ発生装置
- 7：ガス清浄装置
- 8：電源

〔図1〕

